

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-026738

(43)Date of publication of application : 25.01.2000

(51)Int.Cl.

C08L101/00
C08K 3/32
C08K 5/16
C08K 5/5317
C08K 5/56
C08L 33/02

(21)Application number : 10-167136

(71)Applicant : KAO CORP

(22)Date of filing : 15.06.1998

(72)Inventor : HOSOKAWA YASUTOKU
IGARASHI TADASHI
TSURU ISAO
HANADA YOKO

(30)Priority

Priority number : 09178213
10124777Priority date : 03.07.1997
07.05.1998

Priority country : JP

JP

(54) HIGHLY WATER-ABSORBING RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject composition causing no degradation of the highly water-absorbing resin even in e.g. an aqueous solution containing radical-generating matter such as L-ascorbic acid and transition metal ion(s) such as iron ion despite being high in water absorption by including a highly water-absorbing resin, a specific metal compound such as of titanium, and a chelate compound.

SOLUTION: This composition is obtained by including (A) a highly water-absorbing resin, (B) a metal compound containing Ti and/or Zr, pref. a polyvalent metal salt composed of a hydroxy acid (salt) and Ti and/or Zr (mixed with alkoxide(s) of Ti and/or Zr), and (C) a chelate compound (pref. a water-soluble inorganic phosphorus-based compound, aminocarboxylic acid-based compound, organophosphorus-based compound, surfactant-based compound, or the like); alternatively, by including the component A and (D) a compound with the component C coordinated on the above metal(s).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 02.10.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2883330

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-26738
(P2000-26738A)

(43) 公開日 平成12年1月25日 (2000.1.25)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード [*] (参考)
C 0 8 L 101/00		C 0 8 L 101/00	4 J 0 0 2
C 0 8 K 3/32		C 0 8 K 3/32	
5/16		5/16	
5/5317		5/5317	
5/56		5/56	

審査請求 有 請求項の数 8 O L (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平10-167136	(71) 出願人	000000918 花王株式会社 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号
(22) 出願日	平成10年6月15日 (1998.6.15)	(72) 発明者	細川 泰徳 アメリカ合衆国 ノースカロライナ州 27261 、 ハイポイント 2316番、ウッ ドバイン ストリート 243、 ハイ ポ イント ケミカル コーポレーション内
(31) 優先権主張番号	特願平9-178213	(72) 発明者	五十嵐 正 和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研 究所内
(32) 優先日	平成9年7月3日 (1997.7.3)	(74) 代理人	100076532 弁理士 羽鳥 修 (外1名)
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
(31) 優先権主張番号	特願平10-124777		
(32) 優先日	平成10年5月7日 (1998.5.7)		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高吸水性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 吸水量が高く、しかも、L-アスコルビン酸又はその塩等のラジカル発生種及び鉄や銅等の遷移金属イオンが存在する水溶液又は水分存在下においても、高吸水性樹脂が分解及び劣化せずに安定に存在する高吸水性樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 本発明の高吸水性樹脂組成物は、下記成分 (A)、(B) 及び (C)、又は下記成分 (A) 及び (D) を含有するものである。

(A) ; 高吸水性樹脂。

(B) ; チタン及びジルコニウムからなる群より選ばれた1種又は2種の金属 (イ) を含む金属化合物。

(C) ; キレート化合物。

(D) ; 上記金属 (イ) に上記成分 (C) が配位した化合物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記成分(A)、(B)及び(C)、又は下記成分(A)及び(D)を含有する高吸水性樹脂組成物。

(A) ; 高吸水性樹脂。

(B) ; チタン及びジルコニウムからなる群より選ばれた1種又は2種の金属(イ)を含む金属化合物。

(C) ; キレート化合物。

(D) ; 上記金属(イ)に上記成分(C)が配位した化合物。

【請求項2】 上記成分(B)である金属化合物が、ヒドロキシ酸又はその塩と、チタン及びジルコニウムからなる群より選ばれた1種若しくは2種の金属(イ)で構成された多価金属塩又は該金属(イ)のアルコキシドとを混合して得られる金属化合物である請求項1記載の高吸水性樹脂組成物。

【請求項3】 上記成分(B)である金属化合物が、ヒドロキシ酸又はその塩の存在下で、チタン及びジルコニウムからなる群より選ばれた1種若しくは2種の金属(イ)で構成された多価金属塩又は該金属(イ)のアルコキシドを加水分解することによって得られる金属化合物である請求項1記載の高吸水性樹脂組成物。

【請求項4】 上記成分(B)である金属化合物が、チタン及びジルコニウムからなる群より選ばれた1種又は2種の金属(イ)と、亜鉛、アルミニウム、カルシウム、マグネシウム及びケイ素からなる群より選ばれた1種又は2種以上の金属(ロ)とを含む金属含水酸化物である請求項1記載の高吸水性樹脂組成物。

【請求項5】 上記成分(C)であるキレート化合物が、水溶性無機リン系化合物、アミノカルボン酸系化合物、有機リン系化合物又は界面活性剤系化合物である請求項1~4の何れかに記載の高吸水性樹脂組成物。

【請求項6】 上記成分(C)であるキレート化合物が、トリポリリン酸、ポリリン酸、エチレンジアミン四酢酸、1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸、モノアルキルリン酸エステル、2-ホスホノブタン-1, 2, 4-トリカルボン酸、L-グルタミン酸二酢酸、N, N-ビス(カルボキシメチル)-L-グルタミン酸、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸又はそれらの塩である請求項1~5の何れかに記載の高吸水性樹脂組成物。

【請求項7】 生理食塩水で30分間膨潤させ、遠心脱水させた後の保持量が、35g/g以上である請求項1~6の何れかに記載の高吸水性樹脂組成物。

【請求項8】 請求項1記載の高吸水性樹脂組成物を製造する方法であって、下記成分(A)、(B)及び

(C)を混合する、高吸水性樹脂組成物の製法。

(A) ; 高吸水性樹脂。

(B) ; チタン及びジルコニウムからなる群より選ばれた1種又は2種の金属(イ)を含む金属化合物。

(C) ; キレート化合物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、高吸水性樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 高吸水性樹脂は、衛生用品分野では、幼児用、大人用若しくは失禁者用の紙おむつ(使い捨ておむつ)又は婦人用の生理用ナプキン等の吸収性物品における吸水性物質として使用されている。かかる高吸水性樹脂を構成する水溶性高分子(架橋体)は、過酸化水素や、L-アスコルビン酸又はその塩等のラジカル発生種の共存下では、経時的に分子量が低下し、劣化するという問題があることが知られている。特に、該高吸水性樹脂を紙おむつや生理用ナプキン等の吸収性物品に用いた場合、尿、経血又は汗等の体液中にもL-アスコルビン酸又はその塩等が存在するため、かかる体液を吸収した紙おむつや生理用ナプキン中の高吸水性樹脂は、L-アスコルビン酸又はその塩から発生するラジカル種によって、経時的に分解、劣化するので、該高吸水性樹脂の体液保持能力が低下することが、特に重大な問題となっている。

【0003】 また、上記ラジカル発生種による水溶性高分子の分解反応は、水性液体又は尿、結血若しくは汗等の体液等を吸収した状態(以下、「含水状態」という)下で顕著であり、特に、空気雰囲気下で、鉄や銅等の2種以上の酸化数を取り得る遷移金属イオンが共存する含水状態下で顕著である。

【0004】 高吸水性樹脂の分解及び劣化を抑制するための手法としては、1) 該高吸水性樹脂を減圧下に密封又は窒素雰囲気下に密封することによって空気(特に酸素)との接触を避ける、2) 高度に精製された水及び原料を使用することによって該高吸水性樹脂中に金属イオンが混入することを抑える、3) 該高吸水性樹脂中に酸化防止剤又は還元剤を添加する、4) 該高吸水性樹脂中に蛋白や酵素等を添加する、5) 該高吸水性樹脂中にクエン酸、(ポリ)リン酸若しくはその塩又はエチレンジアミン四酢酸(EDTA)若しくはその塩等の金属キレート剤を添加する等の手法が知られている。しかしながら、上記1)及び2)の手法は、高吸水性樹脂の使用目的によっては、実際上不可能であることが多い。また、上記3)、4)及び5)の如き既存の添加剤を添加する手法は、高吸水性樹脂の分解及び劣化を抑制するものの、その効果は必ずしも十分でない。そして、効果の発現のためには、上記添加剤を大量に添加しなければならない場合が多い。かかる状況下では、高吸水性樹脂の本来の物性や機能が著しく損なわれるという問題があった。また、本発明者らの検討によれば、EDTAやトリポリリン酸ソーダを用いた場合には、過酸

化水素や、L-アスコルビン酸又はその塩等のラジカル発生種が存在する水溶液又は水分存在下においての高吸水性樹脂の安定化に大きな効果がないことが明らかとなった。

【0005】また、高吸水性樹脂の性能は、上述した含水状態下での経時安定性（ゲルの経時安定性）以外にも、吸水倍率（吸水量）、吸水速度や、膨潤後のゲル強度、通液性等の物性が重要である。しかしながら、これらの物性は互いに相反する性能であるものが多いので、それらを両立させることは非常に困難であり、高吸水性樹脂を開発していく上での課題の一つでもある。例えば、一般に吸水倍率を高めようとすると、膨潤後のゲル強度、通液性等は低下するという問題がある。

【0006】これらの問題を改良するために、例えば、特開昭62-36411号公報には、カルボキシ基及び／又はカルボキシレート基を含有する高吸水性樹脂を、シランカップリング剤でグラフト化処理する方法が、また特開平6-306118号公報にはアルコキシチタンで処理する方法が提案されている。しかし、これらの方法によっても、吸水倍率等の高吸水性性能及び膨潤後のゲルの経時安定性を両立させるには不十分であった。

【0007】また、吸水後のゲル強度、ゲルの安定性及びゲル表面のべとつきを同時に改善する方法の一つとして、特開平7-145326号公報において、高吸水性ポリマーにチタン、ジルコニウム及びバナジウムから選ばれる金属の多価金属硫酸化物を添加する方法が開示されている。しかしながら、この方法によっても、本発明者等が検討する上では、特に高吸水量のポリマーにおいてはゲルの経時安定性が不十分なレベルであるだけでなく、多価金属硫酸化物の添加により、高吸水性ポリマーの初期の吸水速度が低下したり、多価金属硫酸化物の吸湿性のため吸水前のポリマー粒子が凝集し易くなる場合があった。

【0008】従って、本発明の目的は、吸水量が高く、しかも、L-アスコルビン酸又はその塩等のラジカル発生種及び鉄や銅等の遷移金属イオンが存在する水溶液又は水分存在下においても、高吸水性樹脂が分解及び劣化せずに安定に存在する高吸水性樹脂組成物を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、下記成分

(A)、(B)及び(C)、又は下記成分(A)及び(D)を含有する高吸水性樹脂組成物を提供する。

(A)；高吸水性樹脂。

(B)；チタン及びジルコニウムからなる群より選ばれた1種若しくは2種の金属(イ)を含む金属化合物。

(C)；キレート化合物。

(D)；上記金属(イ)に上記成分(C)が配位した化合物。

【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明の高吸水性樹脂組成物について詳細に説明する。本発明に使用される成分

(A)である高吸水性樹脂としては、特に制限されるものではなく、例えば、ポリアクリル酸塩架橋体、ポリ(ビニルアルコール／アクリル酸塩)共重合体(架橋体)、澱粉-アクリル酸塩グラフト共重合体(架橋体)及びポリビニルアルコール-ポリ無水マレイン酸塩グラフト共重合体(架橋体)等のカルボキシ基又はその塩を有する高分子化合物の部分架橋体や、カルボキシメチルセルロース塩架橋体等の多糖類の部分架橋体等が挙げられる。中でも、吸水性能の点から、ポリアクリル酸塩架橋体又は澱粉-アクリル酸塩グラフト共重合体(架橋体)を用いることが好ましく、特に、ポリアクリル酸塩架橋体を用いることが最も好ましい。上記高吸水性樹脂は、各々単独で使用してもよいし、2種類以上を組み合わせ使用してもよい。

【0011】また、上記高吸水性樹脂として例示した種々の高吸水性樹脂を構成する「塩」としては、例えば、アルカリ金属塩(ナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩等)、アルカリ土類金属塩(カルシウム塩、マグネシウム塩、バリウム塩等)、アンモニウム塩(第四級アンモニウム塩、第四級アルキルアンモニウム塩等)等が挙げられる。ここで、上記高吸水性樹脂の中和度は、該高吸水性樹脂中の酸基のモル数に基づいて、好ましくは0.01～100%、更に好ましくは1～99%、特に好ましくは40～95%である。尚、本発明において、「中和度」とは、該高吸水性樹脂中の酸基のうちの塩を構成しているものの割合(モル基準)、即ち、(塩を構成している酸基のモル数)／(塩を構成し得るフリーの酸基及び塩を構成している酸基の全体のモル数)×100(%)をいう。

【0012】本発明に使用される成分(B)である金属化合物は、チタン及びジルコニウムからなる群より選ばれた1種又は2種の金属(イ)を含むものである。

【0013】上記成分(B)である金属化合物としては、以下に示す化合物(B-1)～(B-6)等が好ましく挙げられる。

(B-1)ヒドロキシ酸又はその塩と、チタン及びジルコニウムからなる群より選ばれた1種若しくは2種の金属(イ)で構成された多価金属塩又は該金属(イ)のアルコキシドとを混合して得られる化合物。

(B-2)ヒドロキシ酸又はその塩の存在下で、チタン及びジルコニウムからなる群より選ばれた1種若しくは2種の金属(イ)で構成された多価金属塩又は該金属(イ)のアルコキシドとを加水分解することによって得られる化合物。

(B-3)二酸化チタン。

(B-4)チタン及びジルコニウムからなる群より選ばれた1種又は2種の金属(イ)と、亜鉛、アルミニウ

ム、カルシウム、マグネシウム及びケイ素からなる群より選ばれた1種又は2種以上の金属(ロ)とを含む金属含水酸化物。

(B-5) アルコキシチタン。

(B-6) チタン及びジルコニウムからなる群より選ばれた1種若しくは2種の金属(イ)の硫酸化物。

【0014】以下に、上記化合物(B-1)～(B-6)について順次詳細に説明する。上記化合物(B-1)は、上述の通り、ヒドロキシ酸又はその塩と、チタン及びジルコニウムからなる群より選ばれた1種若しくは2種の金属(イ)で構成された多価金属塩又は該金属(イ)のアルコキシドとを混合することによって得られるものである。

【0015】ここで、上記ヒドロキシ酸は、分子内に水酸基とカルボキシル基とを合わせ持つ化合物であり、その種類に特に制限はないが、好ましいものとして、例えば、 α -ヒドロキシ酸が挙げられる。また、後述するように、上記化合物(B-1)を加水分解して化合物(B-2)を得ようとする場合には該加水分解後の生成物が水溶性となることが望まれるため、上記ヒドロキシ酸としては、水溶性のヒドロキシ酸が好ましく、更には、水溶性の α -ヒドロキシ酸が好ましい。該 α -ヒドロキシ酸の例としては、グルコン酸、クエン酸、イソクエン酸、アロイソクエン酸、乳酸、ヒドロキシ酢酸、リンゴ酸、酒石酸等が挙げられ、中でも、グルコン酸、クエン酸が好適に用いられる。また、上記ヒドロキシ酸の塩の例としては、ヒドロキシ酸のアルカリ金属塩(ナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩等)、アルカリ土類金属塩(カルシウム塩、マグネシウム塩、バリウム塩等)、アンモニウム塩(第四級アンモニウム塩、第四級アルキルアンモニウム塩等)等が挙げられる。これらのヒドロキシ酸又はその塩は、1種単独で又は2種以上を混合して用いられる。

【0016】上記金属(イ)は、上述のように、チタン及びジルコニウムからなる群より選ばれた1種若しくは2種である。即ち、チタン、ジルコニウムをそれぞれ単独で用いてもよく、また、これら2種を同時に用いてもよい。特に、上記金属(イ)としては、効果の一層の向上及び経済面から、チタンが好ましい。

【0017】上記金属(イ)で構成された多価金属塩の例としては、特に制限されず、例えば、金属(イ)の硫酸塩、オキシ硫酸塩、塩化物、オキシ塩化物、硝酸塩、オキシ硝酸塩、カルボン酸塩等を挙げられ、中でも、硫酸塩、オキシ硫酸塩、塩化物、オキシ塩化物、とりわけ、硫酸塩、塩化物が好適に用いられる。また、上記金属(イ)のアルコキシドの例としては、金属(イ)のテトライソプロポキシド、テトラブトキシド等が挙げられる。

【0018】上記ヒドロキシ酸又はその塩と上記多価金属塩又はアルコキシドとを混合する際には、水溶液又は

アルコール溶液として行うのが好ましい。特に、上記多価金属塩を用いる場合には水溶液として混合し、上記アルコキシドを用いる場合にはアルコール溶液として混合するのが更に好ましい。このように、水溶液又はアルコール溶液として混合することで、より効果に優れる化合物を得ることができる。

【0019】上記ヒドロキシ酸又はその塩の使用量は、上記多価金属塩又はアルコキシド中の金属(イ)に対して2倍モル量以上であることが好ましい。該使用量が2倍モル未満では、系(混合溶液)が不均一となる場合があり、効果、ハンドリングの面で好ましくない。

【0020】また、上述のように上記ヒドロキシ酸又はその塩と上記多価金属塩又はアルコキシドとを混合するのみならず、上記ヒドロキシ酸又はその塩の存在下で、上記多価金属塩又はアルコキシドを加水分解すると、より一層効果に優れる金属化合物を得ることができるため好ましい。

【0021】上記化合物(B-2)は、ヒドロキシ酸又はその塩の存在下で、チタン及びジルコニウムからなる群より選ばれた1種若しくは2種の金属(イ)で構成された多価金属塩又は該金属(イ)のアルコキシドとを加水分解することによって得られる化合物である。即ち、該化合物(B-2)は、上記化合物(B-1)を加水分解することにより得ることができる。従って、以下で特に説明しないこと(上記化合物(B-2)を得るために用いられる化合物やその使用量等)については、上記化合物(B-1)の項において説明したことと同様である。

【0022】上記の加水分解の方法としては、特に制限されず、種々の方法が挙げられる。例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア、アミン等の塩基を加え、必要に応じて加熱する方法が挙げられる。ここで、この加水分解の条件の一例を次に示す。即ち、上記塩基の添加量は金属(イ)に対して好ましくは2～4倍モル量であり、加熱する場合の加熱温度は好ましくは60～100℃であり、加水分解の反応時間は好ましくは20～60分であり、使用する水(好ましくはイオン交換水)の量は上記多価金属塩又はアルコキシド100重量部に対して好ましくは100～1000重量部である。

【0023】上記の加水分解後の生成物(上記化合物(B-2)を含んでいるもの)は、水溶性であることが望ましい。該生成物の水溶性が低く、不溶分が多い場合には、効果、ハンドリング性が悪くなり好ましくない。

【0024】また、得られた化合物(B-1)又は化合物(B-2)は、その使用形態には特に制限されないが、好ましくは、該化合物(B-1)の場合には、水溶液又はアルコール溶液として混合したときに得られる溶液状のまま、一方、該化合物(B-2)の場合には、上記の加水分解で得られた生成物の溶液状のまま、金属化

合物溶液として、後述の高吸水性樹脂組成物の調製に用いられる。この金属化合物溶液中の金属(イ)の含有率は、0.05~5重量%であることが好ましく、0.2~2重量%であることが更に好ましい。

【0025】また、上記化合物(B-3)である二酸化チタンとしては特に制限はないが、平均粒径が0.1 μ m以下、好ましくは0.05 μ m以下、更に好ましくは0.03 μ m以下で且つブルナウアー・エメット・テラー法により測定した比表面積(以下、「BET比表面積」という)が50m²/g以上、好ましくは100m²/g以上、更に好ましくは200m²/g以上である二酸化チタンを用いることが望ましい。また、上記二酸化チタンの結晶形態についても、特に制限はないが、ルチル型よりもアナターズ型の方が本発明の効果をより高く発現することができるため好ましい。

【0026】また、上記化合物(B-4)は、上述の通り、チタン及びジルコニウムからなる群より選ばれた1種又は2種の金属(イ)と、亜鉛、アルミニウム、カルシウム、マグネシウム及びケイ素からなる群より選ばれた1種又は2種以上の金属(ロ)とを含む金属含水酸化物である。尚、該金属含水酸化物の形態は特に制限されないが、該金属含水酸化物の集合体からなる微粉末の状態のものが好ましい。本明細書において、「含水酸化物」とは、水和酸化物ともいい、いわゆる水酸化物を含んだ、金属酸化物の水和物をいう。

【0027】上記化合物(B-4)である金属含水酸化物は、上記金属(イ)をMⁱ、上記金属(ロ)をM^jとしたとき、-Mⁱ-O-M^j-の結合を、少なくとも一部に有する含水酸化物であり、Mⁱの含水酸化物とM^jの含水酸化物との単独混合物とは異なる。

【0028】上記金属(イ)及び上記金属(ロ)は、何れの組み合わせで用いられても本発明の効果を発現するが、効果の一層の向上及び経済面から、上記金属(イ)として、チタンを用い、上記金属(ロ)として、亜鉛又はアルミニウム、特に亜鉛を用いることが好ましい。即ち、チタンと亜鉛、又はチタンとアルミニウムの組み合わせが好ましい。

【0029】上記の金属含水酸化物における上記金属(イ)の含有量と上記金属(ロ)の含有量とのモル比は、好ましくは30/70~99/1であり、更に好ましくは40/60~90/10である。上記モル比が上記範囲を外れると、上記金属(イ)と上記金属(ロ)とを組み合わせで用いる効果が低くなることがある。

【0030】上記の金属含水酸化物の結晶構造(X線回折等により調べた結晶構造)は、高吸水性樹脂が体液を吸収した含水状態の時でも該高吸水性樹脂の分解及び劣化を抑制することができること、即ち、高吸水性樹脂の経時安定性の点から、非晶質であることが好ましい。

【0031】上記の金属含水酸化物は、液相法、気相法、固相等、種々の方法によって得ることができる

が、設備及び製造コストの面から、液相法によって得るのが好ましく、特に共沈法によって得るのが好ましい。一般的に、上記「共沈法」とは、2種又はそれ以上のイオンを同時に沈澱させる手法のことである。本発明においては、上記共沈法により、具体的には、2種又はそれ以上のイオンを含有する混合溶液の、濃度、pH、温度、溶媒等を変化させることによって、2種又はそれ以上のイオンを同時に共沈澱させ、所定の組成の共沈澱物を得、該共沈澱物を分離後、乾燥することによって得る方法のことである。従って、それぞれの金属について、個別に沈澱物を生成させ、該沈澱物を分離後、乾燥することによって得られた粉末を単に混合する方法とは異なる。

【0032】上記共沈法により上記の金属含水酸化物を得る場合において、共沈澱を起こさせる方法としては、特に制限されず種々の方法が挙げられ、例えば、上記金属(イ)の塩及び上記金属(ロ)の塩を含有する混合溶液に、アニモニア水や尿素を加え、必要に応じて加熱する方法等が挙げられる。

【0033】ここで、上記金属(イ)の塩及び上記金属(ロ)の塩の例としては、特に制限されず、例えば、上記金属(イ)及び(ロ)それぞれの、硫酸塩、オキシ硫酸塩、塩化物、オキシ塩化物、硝酸塩、オキシ硝酸塩、カルボン酸塩等が挙げられ、中でも、硫酸塩、オキシ硫酸塩、塩化物、オキシ塩化物が好適に用いられる。

【0034】また、上記共沈澱を起こさせる方法としては、上記の塩を原料とする方法の他に、上記金属(イ)のアルコキシド及び上記金属(ロ)のアルコキシドを含有する混合溶液から、同時加水分解によって共沈澱を起こさせる方法も好適に用いられる。ここで、上記金属(イ)の塩及び上記金属(ロ)のアルコキシドの例としては、特に制限されず、例えば、上記金属(イ)及び(ロ)それぞれの、メトキシド、エトキシド、プロポキシド、ブトキシド等が挙げられる。

【0035】また、上記共沈澱を起こさせるときの沈澱条件は、沈澱速度、共沈澱物の形状等に影響を及ぼすので重要であるが、出発原料、混合溶液の組成、濃度、及び沈澱物質の種類、沈澱を起こさせる方法等によって異なるので、それぞれに応じた沈澱条件が採用される。

【0036】上記共沈澱により生成した共沈澱物は、濾過、洗浄した後、乾燥する。この際、乾燥温度は、比較的低温が好ましく、例えば、100℃~200℃が好ましい。また、該乾燥温度が600℃を超える場合には、高吸水性樹脂の経時的な安定性が低下する。

【0037】上記の金属含水酸化物は、その比表面積が大きいことが望ましく、BET比表面積が、高吸水性樹脂の経時的な安定性の点から、100m²/g以上、特に200m²/g以上であることが好ましい。

【0038】また、上記化合物(B-5)であるアルコキシチタンとしては、反応性のアルコキシ基を含有する

有機チタン化合物であればいずれでもよく、例えば、テトラメトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトライソプロポキシチタン、テトラブトキシチタン、テトラステアリルオキシチタン、テトラキス(2-エチルヘキシルオキシ)チタン、テトライソプロポキシチタンポリマー、テトラブトキシチタンポリマー、ジイソプロポキシビス(アセチルアセトナト)チタン、ジブトキシビス(トリエタノールアミナト)チタン、トリブトキシチタンステアレート、ジイソプロポキシチタンジステアレート等が挙げられる。

【0039】また、上記化合物(B-6)である、チタン及びジルコニウムからなる群より選ばれた1種若しくは2種の金属(イ)の硫酸化物としては、例えば、硫酸チタン、硫酸チタニル、硫酸ジルコニウム等が挙げられる。

【0040】上記成分(B)である金属化合物中の金属(イ)の含有量は、上記成分(A)である高吸水性樹脂100重量部に対して、好ましくは0.001~1重量部、更に好ましくは0.005~0.5重量部、一層好ましくは0.01~0.1重量部である。上記含有量が0.001重量部未満では、ゲルの安定性が不十分であり、1重量部を超えても効果の向上が少ないため、上記範囲内とするのが好ましい。尚、本発明において、含有量の基準とする「高吸水性樹脂」は、すべて水を吸収していない乾燥状態のものをいう。

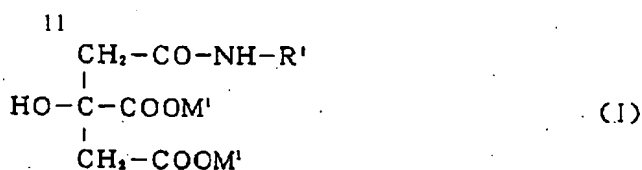
【0041】本発明に使用される成分(C)であるキレート化合物としては、金属イオンと結合して金属キレート体を形成する二座以上の配位子を持つ、金属キレート能を有する化合物が挙げられる。但し、前記金属化合物〔成分(B)〕として、上記化合物(B-1)又は(B-2)を使用する場合には、ヒドロキシ酸又はその塩は、このキレート化合物〔成分(C)〕には属さない。

【0042】上記成分(C)であるキレート化合物の具体例としては、例えば、トリポリリン酸、テトラポリリン酸、ペンタポリリン酸、ピロリン酸、メタリン酸、ポリリン酸またはこれらの塩(Na、K塩)等の水溶性無機リン酸系化合物、エチレンジアミン四酢酸、1,3-プロパンジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、トリエチレンテトラミン六酢酸、L-グルタミン酸二酢酸、N、N-ビス(カルボキシメチル)-L-グルタミン酸、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸またはこれらの塩(Na、K、アンモニウム塩)等のアミノカルボン酸系化合物、グリコール、グリセリン等の多価ヒドロキシ系化合物、エチレンジアミン、1,10-フェナントリン、2,2'-ビピリジン、ターピリジン等のアミン系化合物、シュウ酸またはこれらの塩(Na、K、アンモニウム塩)等のジカルボン酸系化合物、

アミノトリ(メチレンホスホン酸)、1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸、エチレンジアミンテトラ(メチレンホスホン酸)、ジエチレントリアミンペンタ(メチレンホスホン酸)、2-ホスホノブタン-1,2,4-トリカルボン酸またはこれらの塩(Na、K、アンモニウム塩)等の有機リン系化合物、トロポロン、 β -ツヤプリシン、 γ -ツヤプリシンまたはこれらの塩(Na、K、アンモニウム塩)等のトロポロン誘導体化合物、クエン酸モノアルキルアミドおよびクエン酸モノアルケニルアミド等の下記〔化1〕の一般式(I)で表される化合物、クエン酸モノアルキルエステルおよびクエン酸モノアルケニルエステル等の下記〔化2〕の一般式(II)で表される化合物、アルキルマロン酸およびアルケニルマロン酸等の下記〔化3〕の一般式(III)で表される化合物、N-アルキル-N'-カルボキシメチルアスパラギン酸およびN-アルケニル-N'-カルボキシメチルアスパラギン酸等の下記〔化4〕の一般式(IV)で表される化合物、モノアルキルリン酸エステルおよびモノアルケニルリン酸エステル等の下記〔化5〕の一般式(V)で表される化合物、N-アシル化グルタミン酸等の下記〔化6〕の一般式(VI)で表される化合物、N-アシル化アスパラギン酸等の下記〔化7〕の一般式(VII)で表される化合物等の界面活性剤系化合物、アセチルアセトン、4-ヒドロキシ-ベンゾイルアセトン、4-ヒドロキシ-ベンゾイルメタン-tert-ブチルケトン等の β -ジケトン系化合物等が挙げられるが、この限りではない。以上の例示の中では、水溶性無機リン酸系化合物、アミノカルボン酸系化合物、有機リン系化合物、界面活性剤系化合物が好ましく用いることができ、その中でもトリポリリン酸、ポリリン酸、エチレンジアミン四酢酸、1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸、モノアルキルリン酸エステル、2-ホスホノブタン-1,2,4-トリカルボン酸、L-グルタミン酸二酢酸、N、N-ビス(カルボキシメチル)-L-グルタミン酸、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸またはこれらの塩(Na、K、アンモニウム塩)が特に好ましく用いることができる。また、前記金属化合物〔成分(B)〕として、上記化合物(B-3)、(B-4)、(B-5)及び(B-6)から選ばれた金属化合物を使用する場合には、該キレート化合物〔成分(C)〕として、酒石酸、グルコン酸、クエン酸、サリチル酸またはこれらの塩(Na、K、アンモニウム塩)等のオキシカルボン酸系化合物を使用することができる。

【0043】

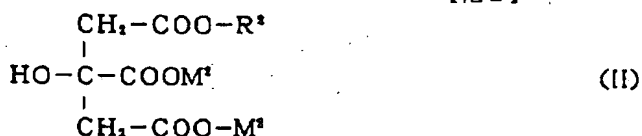
〔化1〕



(式中、R¹は炭素原子数6～30のアルキル基又はアルケニル基を表し、M¹は同一の又は異なるアルカリ金属イオン、アンモニウムイオン又は水素を表す。)

【0044】

【化2】



(式中、R²は炭素原子数6～30のアルキル基又はアルケニル基を表し、M²は同一の又は異なるアルカリ金属イオン、アンモニウムイオン又は水素を表す。)

【0045】

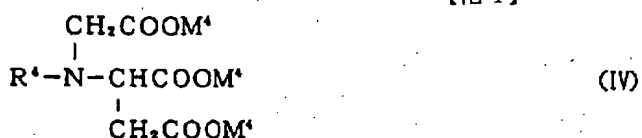
【化3】



(式中、R³は炭素原子数6～30のアルキル基又はアルケニル基を表し、M³は同一の又は異なるアルカリ金属イオン、アンモニウムイオン又は水素を表す。)

【0046】

【化4】



(式中、R⁴は炭素原子数6～30のアルキル基又はアルケニル基を表し、M⁴は同一の又は異なるアルカリ金属イオン、アンモニウムイオン又は水素を表す。)

【0047】

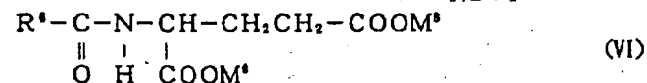
【化5】



(式中、R⁵は炭素原子数6～30のアルキル基又はアルケニル基を表し、M⁵は同一の又は異なるアルカリ金属イオン、アンモニウムイオン又は水素を表す。)

【0048】

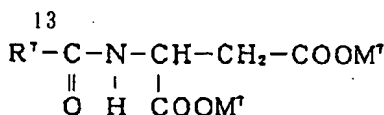
40 【化6】



(式中、R⁶-CO-は炭素原子数6～30のアシル基を表し、M⁶は同一の又は異なるアルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、トリエタノールアンモニウムイオン又は水素を表す。)

【0049】

【化7】



(VII)

(式中、 R^1-CO- は炭素原子数6～30のアシル基を表し、 M^1 は同一の又は異なるアルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、トリエタノールアンモニウムイオン又は水素を表す。)

【0050】上記成分(C)であるキレート化合物の含有量は、上記成分(A)である高吸水性樹脂100重量部に対して、好ましくは0.01～5重量部、更に好ましくは0.05～2重量部である。上記含有量が0.01重量部未満では、ゲルの安定性が不十分であり、5重量部を超えた場合は効果の向上が少ないため、上記範囲内とするのが好ましい。ここで、〔成分(C)〕／〔金属(I)〕は、L-アスコルビン酸(塩)等のラジカル発生種が溶解する水存在下における経時安定性の観点より、モル比にて好ましくは0.8～10、より好ましくは1.5～5である。

【0051】本発明において、成分(C)は、金属(I)に配位した形態であってもよい。ここで、金属(I)に成分(C)が配位した化合物(金属キレート化合物)を成分(D)と言う。上記成分(D)の含有量〔対成分(A)〕は、上述した金属(I)及び成分(C)それぞれの好ましい含有量の合計量が好ましい。

【0052】本発明の高吸水性樹脂組成物は、上記高吸水性樹脂〔成分(A)〕、上記金属化合物〔成分(B)〕及び上記キレート化合物〔成分(C)〕、又は上記高吸水性樹脂〔成分(A)〕及び上記金属キレート化合物〔成分(D)〕に加えて水を含有してもよい。この場合、上記高吸水性樹脂が水を含んだ状態である含水ポリマーとなっていたり、又は本発明の組成物が含水ゲルの状態であってもよい。ここで、本発明の高吸水性樹脂組成物が水を含有する場合、その含水率は、飽和吸水量の範囲内で如何なる割合でもよい。

【0053】また、本発明の高吸水性樹脂組成物には、必要に応じて、水溶性有機溶剤、界面活性剤、塩類、無機微粒子、安定剤、酸化防止剤、還元剤、及び／又は防腐剤等の各種添加剤を添加することもできるが、水及びこれらの添加剤は、本発明の高吸水性樹脂組成物に対して50重量%以下とされる。

【0054】本発明の高吸水性樹脂組成物の製法としては、上記成分(A)、(B)及び(C)を混合する方法がある。例えば、下記に示す方法1～3等が挙げられる。

1. 上記高吸水性樹脂の製造時に、上記金属化合物及び上記キレート化合物をあらかじめ添加しておく方法。例えば、高吸水性樹脂のモノマーとして水溶性ビニルモノマーを用いる場合、水溶性ビニルモノマーの重合により行われる高吸水性樹脂の製造方法において、上記金属化合物及び上記キレート化合物を水溶性ビニルモノマーに混合して重合を行う方法。

2. 乾燥又は含水状態の上記高吸水性樹脂に、上記金属化合物及び上記キレート化合物の水溶液を噴霧し、必要に応じ、乾燥させる方法。

3. 上記高吸水性樹脂と、上記金属化合物及び上記キレート化合物との乾燥物を乾燥状態で混合する方法。

【0055】尚、上記金属化合物と上記キレート化合物とは、高吸水性樹脂に添加する前に、あらかじめ両者を混合してもよいし、混合せず別々に添加してもよい。また、上記金属化合物と上記キレート化合物とは、上記1～3の同じ方法で添加してもよいし、異なる方法で添加してもよい。

【0056】本発明の高吸水性樹脂組成物は、その吸水量に特に制限はないが、後記の〔遠心脱水法による保持量の測定法〕により測定した保持量が、35g/g以上、特に38g/g以上であることが好ましい。

【0057】一般に、高吸水性樹脂組成物は、その吸水量が高ければ、例えば、紙おむつに使用する場合の紙おむつ1枚あたりの樹脂量は少なくすむため、紙おむつの薄型化及びコスト低減に寄与できる。しかし、該吸水量が高くなると、通常、ゲルの経時安定性、ゲル強度、通液性等の性能が低下するため、高吸水量の樹脂は紙おむつに使用し難い。これに対して、本発明の高吸水性樹脂組成物は、上記保持量が35g/g以上であるという、比較的高吸水量のものであるにも拘らず、上記性能は低下し難いものである。

【0058】上述の通り、本発明の高吸水性樹脂組成物は、紙おむつや生理用ナプキン等の吸収性物品といった衛生用品における吸水性物質として特に有用である。そのような吸収性物品においては、水透過性の表面シート、水不透過性の裏面シート及び該表面シートと該裏面シートとの間に介在する吸収体を具備してなる。かかる吸収体としては、木材パルプを粉砕したフラッフパルプを用いることができる。本発明の高吸水性樹脂組成物は、上記フラッフパルプと併用して用いられ、この場合、上記フラッフパルプと混合して用いてもよく、また上記フラッフパルプの特定の部分にのみ層状に存在させてもよい。また、上記吸収体としては、他の態様として、熱可塑性樹脂、フラッフパルプ及び本発明の高吸水性樹脂組成物の混合物を熱処理したものを用いることもできる。

【0059】また、上述の通り、尿等の体液中にはL-アスコルビン酸又はその塩が含まれているので、従来公知の高吸水性樹脂組成物における高吸水性樹脂は、体液を吸収した吸収性物品中のかかる物質が原因となって劣

化する。これに対し、吸収性物品における吸水性物質として用いられる本発明の高吸水性樹脂組成物を使用すれば、高吸水性樹脂の劣化は抑制される。しかも、本発明の高吸水性樹脂組成物は、膨潤後のゲル強度、通液性も高いため、紙おむつ、生理用ナプキン等の吸収性物品に好ましく用いることができる。

【0 0 6 0】

【実施例】特に断らない限り、以下の実施例及び比較例における「％」は「重量％」を表す。

【0061】 先ず、実施例及び比較例で行った試験方法 10

遠心脱水後の保持量 (g/g) =

$$\frac{(\text{全体重量}) - (\text{不織布袋重量}) - (\text{高吸水性樹脂組成物重量}) - (\text{不織布袋液残り量})}{(\text{高吸水性樹脂組成物重量})} \quad (1)$$

【0063】〔膨潤後のゲルの経時安定性の評価法〕高吸水性樹脂組成物1gを0.05%のL-アスコルビン酸を含有した生理食塩水45gで膨潤させ、これをスクリュウ管内で密閉し、40℃で3時間放置した。その時の膨潤後のゲルの状態を目視観察することにより膨潤後のゲルの経時安定性を評価した。尚、この膨潤後のゲルの経時安定性の評価は、ゲルの流動性、曳糸性及び保型性について下記〔表1〕に示す基準により4段階で行った。ゲルの流動性については、スクリュウ管を傾けることにより観察し、曳糸性については、ゲルをスパテルでかきまぜることにより観察し、保型性については、ゲルをスクリュウ管から出して目視観察した。流動性、曳糸性があるれば、高吸水性樹脂が分解していることを意味し、保型性が低下すれば、高吸水性樹脂が分解していることを意味する。この評価においては、◎及び○の評価である場合に、生理用ナプキン、紙おむつ、成人用シート、タンポン、衛生綿等に用いられる吸水性物質として好適であることを示す。

【 0 . 0 6 4 】

【表 1】

評価	流動性	曳索性	保型性
◎	無し	無し	変化無し
○	若干有り	若干有り	若干変形
△	有り	有り	一部液状
×	有り	有り	半分以上が液状

【0065】次に、実施例及び比較例に用いた高吸水性樹脂、金属化合物及び金属キレート化合物の合成例を示す。尚、金属化合物及び金属キレート化合物については、すべてそれらの溶液として調製したものである。

【００６６】合成例１〔高吸水性樹脂①及び②の合成〕
攪拌機、還流冷却器、滴下ロート及び窒素ガス導入管を
付した１０００ｍＬ（「Ｌ」は単位リットルを表す）の
４つ口フラスコに、シクロヘキサン４００ｍＬ及び分散
剤としてのエチルセルロース（ハーキュレス製、商品名

を以下に示す。

〔遠心脱水法による保持量の測定法〕高吸水性樹脂組成物 1 g を生理食塩水 (0.9% NaCl 溶液、大塚製薬製) 150 ml で 30 分間膨潤させた後、不織布袋に入れ、遠心分離機にて 143 G で 10 分間脱水し、脱水後の総重量 (全体重量) を測定した。そして、下記〔数 1〕に示す式 (1) に従って、遠心脱水後の保持量を測定した。

【 0 0 6 2 】

【数 1】

エチルセルロースN-100) 0.625g (0.5% 対生成ポリマー)を仕込み、窒素ガスを吹き込んで溶存酸素を追い出し、75℃まで昇温した。また、これとは別のフラスコ中において、アクリル酸102.0gをイオン交換水25.5gで希釈し、外部より冷却しつつ、30%水酸化ナトリウム水溶液140gで中和した。次いで、過硫酸カリウム0.204g (0.2% 対アクリル酸)を水7.5gに溶解させたものを添加溶解した後、窒素ガスを吹き込み水溶液内に残存する酸素を除去した。このフラスコ内容物を上記4つロフラスコに1時間かけて滴下し、重合した。重合終了後、脱水管を用い、共沸脱水を行い、高吸水性樹脂の含水量を高吸水性樹脂100重量部に対して30重量部に調整した。その後、架橋剤としてポリグリセロールポリグリシジルエーテル(ナガセ化成工業(株)製、商品名デナコールEX-512)0.04g (0.04% 対アクリル酸)を水4gに溶解したものを添加し、75~80℃で1時間反応させた。冷却後、シクロヘキサンをデカンテーションで除き、高吸水性樹脂(含水物)を得た。これを高吸水性樹脂①とする。また、高吸水性樹脂①を、更に80~100℃で50 Torrの加熱減圧下で乾燥させた。これを高吸水性樹脂②とする。

【００６７】合成例２〔高吸水性樹脂③及び④の合成〕
分散剤としてエチルセルロースの代わりに、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸エステルナトリウム塩（平均エチレンオキシド付加モル数＝２）の２５％水溶液１．５ｇを用い、架橋剤としてポリグリセロールポリグリシジルエーテル（ナガセ化成工業（株）製、商品名デナコールＥＸ－５１２）を０．０４ｇから０．０６ｇに増量した以外は、合成例１と同様にして高吸水性樹脂（含水物）を得た。これを高吸水性樹脂③とする。また、高吸水性樹脂③を、更に８０～１００℃で５０Ｔorrの加熱減圧下で乾燥させた。これを高吸水性樹脂④とする。

【００６８】合成例３〔金属化合物⑤の合成〕
 水冷した４３．６ｇのグルコン酸ナトリウムと１５０ｇ
 のイオン交換水とから成る溶液に、２０ｇの四塩化チタ

ンを滴下混合した。溶液が、透明になったことを確認した後、約48gの30%苛性ソーダ水溶液を滴下し、溶液のpHを7に調整した。得られた溶液は、微黄色透明であった。この溶液中のチタン含有量は、1.9%（計算値）であった。

【0069】合成例4〔金属化合物⑥の合成〕

チタン含有量4.9%の硫酸チタニル溶液〔稀産金属（株）製、商品名「硫酸チタニル溶液」〕50gに、32.2gのクエン酸一水和物とイオン交換水25gとを加えて混合した。クエン酸が完全に溶解したのを確認した後、外部より冷却しつつ、約104gの30%苛性ソーダ水溶液を滴下し、溶液のpHが7に調整した。得られた溶液は、黄色溶液でやや濁っていた。この溶液中のチタン含有量は、1.2%（計算値）であった。

【0070】合成例5〔金属化合物⑦の合成〕

23.3gの四塩化チタン（ $TiCl_4$ ）を51mLの水に溶かした溶液と、20gの塩化亜鉛（ $ZnCl_2$ ）を100mLの水に溶かした溶液とを混合した後、水で薄めて全体を5Lにした。これに71.5gの尿素を加え、溶液を攪拌した。このときの溶液のpHは2であった。この溶液を95℃で20分加熱すると、白色の共沈澱物が徐々に生成した。pHが7になるまで溶液を更に加熱した。共沈澱物を濾過し、120℃で3時間乾燥し、金属含水酸化物の集合体からなる微粉末を得、これを金属化合物⑦とした。得られた金属化合物⑦のBET比表面積は、 $250m^2/g$ 、及び該金属化合物⑦におけるTiの含有量とZnの含有量のモル比（ $Ti:Zn$ ）は、46:54であった。

【0071】合成例6〔金属化合物⑧の合成〕

34.0gの塩化酸化ジルコニウム八水和物と150gのイオン交換水とから成る溶液に、43.6gのグルコン酸ナトリウムを加え溶解させた。これに、約22gの30%苛性ソーダ水溶液を滴下し、溶液のpHを7に調整した。得られた溶液は、微黄色透明であった。この溶液中のジルコニウム含有量は、3.86%（計算値）であった。

【0072】合成例7〔金属キレート化合物⑨の合成〕

チタン含有量4.9%の硫酸チタニル溶液29.3gに、50%クエン酸水溶液（扶桑化学工業株式会社製）23.0gを加えて混合した。さらに、60%1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸水溶液（日本モンサント（株）製、商品名「デクエスト2010CS」）20.6gを加えて、混合し、外部より冷却しつつ、27gの30%苛性ソーダ水溶液を滴下し、溶液のpHを7に調整した。得られた溶液は、淡黄色溶液で、やや濁っていた。この溶液中のチタン含有量は1.5%、1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸含有量は13.4%であった。この溶液2.4gに重水1.6gを加え、 ^{13}C -NMRを測定した（測定装置；Varian UNITY INOVA 300WB）。その結果、1-ヒドロキ

シエチリデン-1,1-ジホスホン酸の1位の炭素原子72ppmのピークは、68~72ppmに分裂し、メチル基の炭素原子の20ppmのピークは、18ppmに分裂し、該ホスホン酸がチタンに配位していることが確認された。

【0073】〔実施例1~10〕下記〔表2〕に示す高吸水性樹脂（A）を双腕型ニーダーに入れ、ここに下記〔表2〕に示す種類及び金属（イ）の含量となる量の金属化合物（B）並びに下記〔表2〕に示す種類及び添加量（対樹脂100重量部）のキレート化合物（C）を添加し、十分攪拌、混合した。添加方法は、粉末をそのまま添加するか、又は水溶液をスプレー添加した（下記〔表2〕参照）。ここで、高吸水性樹脂①又は③を用いた場合には、添加・混合後、更に80℃~100℃で、50Torrの加熱減圧下で乾燥させ、高吸水性樹脂組成物を得た。得られた高吸水性樹脂組成物について、上記の試験方法に従い評価（遠心脱水後の保持量及び膨潤ゲルの安定性）を行った。それらの評価結果を下記〔表2〕に示す。尚、評価を行うにあたり、該組成物から篩にて850 μm 以上の粒子を除いた。下記実施例11及び比較例1~5においても、同様にして評価を行った。

【0074】〔実施例11〕高吸水性樹脂①を双腕型ニーダーに入れ、これに成分（D）として合成例7で得た金属キレート化合物⑨（14.9%水溶液）をスプレー添加した。この場合の添加量は、樹脂100重量部に対しTi含量が0.03重量部となるようにした。この後、実施例1と同じ手順により、高吸水性樹脂組成物を得、同様の評価を行った。評価の結果、遠心脱水後の保持量は43g/g、膨潤ゲルの安定性は◎であった。

【0075】〔比較例1及び2〕下記〔表3〕に示す高吸水性樹脂（A）を用い、金属化合物（B）及びキレート化合物（C）を添加せずに、そのままこれを高吸水性樹脂組成物として上記の試験方法に従い、評価（遠心脱水後の保持量及び膨潤ゲルの安定性）を行った。それらの評価結果を下記〔表3〕に示す。

【0076】〔比較例3~5〕下記〔表3〕に示す高吸水性樹脂（A）を用い、金属化合物（B）又はキレート化合物（C）のどちらか一方のみを上記の実施例と同様に添加・混合した後、ここで用いる高吸水性樹脂③も、実施例と同様に、更に80℃~100℃で、50Torrの加熱減圧下で乾燥させ、得られた高吸水性樹脂組成物について上記の試験方法に従い、評価（遠心脱水後の保持量及び膨潤ゲルの安定性）を行った。それらの評価結果を下記〔表3〕に示す。

【0077】下記〔表2〕及び〔表3〕における*1~*3は下記の通り。

*1；高吸水性樹脂100重量部に対する金属（イ）（Ti又はZr）の含量

*2；石原産業社製、結晶形態アナタース型、平均粒径7nm、BET比表面積320 m^2/g の二酸化チタン

* 3 ; 石原産業社製、結晶形態ルチル型、平均粒径 40 nm、BET比表面積 40 m² / g の二酸化チタン

【0078】

【表2】

		高吸水 性樹脂 (A)	金 属 化 合 物 (B)			キ レ ー ト 化 合 物 (C)			物 性	
			種 類	金属 (I) 含量 (重量部)	添加方法	種 類	添加量 (重量部)	添 加 方 法	遠心脱水後 の保持量 (g/g)	膨 潤 ゲルの 安定性
実 施 例	1	①	⑤	0.03	スプレー添加	トリポリリン酸 Na	0.5	10%溶液をスプレー添加	43	◎
	2	①	⑤	0.03	スプレー添加	モノアルキルホスフェート (C12)	0.5	4%溶液をスプレー添加	43	◎
	3	①	⑥	0.04	スプレー添加	1-ヒドロキシエチルデ ン-1,1-ビス(ホスホン酸) 塩	0.5	30%溶液をスプレー添加	45	◎
	4	②	ST-01 **	0.4	粉末で添加	モノアルキルホスフェート (C12)	0.5	粉 末 で 添 加	42	◎
	5	③	TT0-55 (N) **	0.6	粉末で添加	トリポリリン酸 Na	1.0	10%溶液をスプレー添加	43	○
	6	③	⑦	0.1	粉末で添加	1-ヒドロキシエチルデ ン-1,1-ビス(ホスホン酸) 塩	0.5	30%溶液をスプレー添加	44	◎
	7	③	ポリメタホスホン酸	0.1	スプレー添加	1-ヒドロキシエチルデ ン-1,1-ビス(ホスホン酸) 塩	0.5	30%溶液をスプレー添加	40	◎
	8	③	硫酸チタニル	0.04	スプレー添加	トリポリリン酸 Na	1.5	10%溶液をスプレー添加	42	◎
	9	④	⑦	0.2	粉末で添加	モノアルキルホスホン酸 2塩	0.5	粉 末 で 添 加	43	◎
	10	①	⑧	0.04	スプレー添加	1-ヒドロキシエチルデ ン-1,1-ビス(ホスホン酸) 塩	0.5	30%溶液をスプレー添加	43	◎

【0079】

【表3】

	高吸水 性樹脂 (A)	金 属 化 合 物 (B)			キ レ ー ト 化 合 物 (C)			物 性	
		種 類	金属 (I) 含量*1 (重量部)	添加方法	種 類	添加量 (重量部)	添 加 方 法	遠心脱水後 の保持量 (g/g)	膨 潤 ゲルの 安定性
比 較 例	1	②	—	—	—	—	—	43	△
	2	④	—	—	—	—	—	47	×
	3	③	ポリメタホスホン酸	0.1	スプレー添加	—	—	41	△
	4	③	硫酸チタニル	0.04	スプレー添加	—	—	44	△
	5	③	—	—	トリポリリン酸 Na	1.0	10%溶液をスプレー添加	44	×

【0080】以上の結果から明らかなように、前記成分 (A)、(B) 及び (C)、又は前記成分 (A) 及び (D) を含有する本発明の高吸水性樹脂組成物（実施例 1～11）は、比較例の組成物に比して、遠心脱水後の保持量及び膨潤ゲルの安定性の何れにも優れていることが判る。

【0081】

【発明の効果】本発明の高吸水性樹脂組成物は、吸水量が高いにもかかわらず、L-アスコルビン酸又はその塩等のラジカル発生種及び鉄や銅等の遷移金属イオンが存在する水溶液又は水分存在下においても、高吸水性樹脂が分解及び劣化せずに安定性に優れたものである。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

C08L 33/02

識別記号

FI

C08L 33/02

テマコード (参考)

(72)発明者 津留 功
和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研
究所内
(72)発明者 花田 洋子
和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研
究所内

Fターム(参考) 4J002 AB031 BE021 BG011 BN011
BN201 DE076 DE086 DE106
DE136 DE146 DG026 DH027
DH057 DJ006 EC057 EC076
EE037 EF037 EG027 EG046
EG056 EH087 EN027 EN037
EN047 EP017 EU047 EW127
EZ006 EZ008 GB01 GC00
GD03